

11-043614

16.02.1999

C08L101/02
C08F291/00
C09D151/00
// C09D 4/00
(C08F291/00
C08F216:14)
(C08F291/00
C08F220:26)

(71)Applicant : NOF CORP

(72)Inventor : OMURA HIROSHI
HIGUCHI YOSHIKI
OKUO MASAMI
HARADA EIJI
SUYAMA SHUJI

(57)Abstract:

$$\begin{array}{ccccccc} R^1 & & R^2 & & O & & R^3 \\ | & & | & & || & & | \\ CH_2=C-CH-(CH_2)_n-CH-OH-COO-C-R^4 \\ || & & & & & & | \\ O & & & & & & R^5 \end{array}$$
$$\text{Ph}-\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2-\overset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O})_n-\overset{\text{P}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$$
$$R^1-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-C-R^2$$
$$\begin{array}{c} R^{10} \quad R^{11} \\ | \quad | \\ CH_2 - C - COO - C - R^{12} \\ || \quad | \\ O \quad R^{13} \end{array} \quad IV$$
$$\text{CH}_3-\overset{\text{R}^1}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Z}^2$$

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]**

[Date of final disposal for application]

[Pat nt numb r]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 4 3 6 1 4

(43)公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 2 月 1 6 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L101/02			C08L101/02	
C08F291/00			C08F291/00	
C09D151/00			C09D151/00	
// C09D 4/00			C09D 4/00	
(C08F291/00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 1 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平 9 - 2 0 2 8 0 3	(71)出願人	0 0 0 0 0 4 3 4 1 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号
(22)出願日	平成 9 年 (1 9 9 7) 7 月 2 9 日	(72)発明者	大村 博 愛知県知多郡武豊町六貫山 5 丁目 3 番地 1 号
		(72)発明者	樋口 慶樹 愛知県半田市住吉町 3 丁目 1 1 3 番地
		(72)発明者	奥尾 雅巳 愛知県知多郡美浜町大字布土字梅之木 4 8 番地の 1 8
		(72)発明者	原田 英治 愛知県知多郡武豊町字西門 8 番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】防曇膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガラスやプラスチックなどの基材に効果的に防曇性能を付与できるとともに、その性能が長期間持続する防曇膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 防曇膜は、基材側の疎水性重合体セグメント (I) と、その上の親水性重合体セグメント (II) の 2 層構造からなる膜である。表面側の親水性重合体セグメント (II) は、疎水性重合体セグメント (I) に有機過酸化結合基断片を介して結合している。疎水性重合体セグメント (I) は有機過酸化結合基を有する疎水性単量体より形成され、親水性重合体セグメント (II) はアミド基を有する単量体などより形成される。この防曇膜は、有機過酸化結合基を有する疎水性重合体からなる層に、親水性単量体を接触させ、加熱することにより製造される。

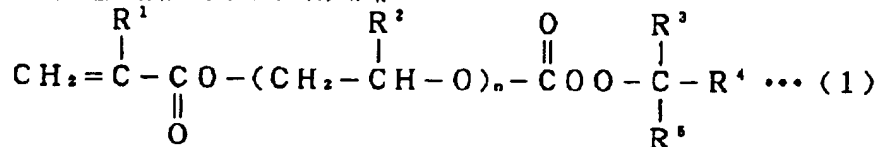
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に形成される防曇膜であって、疎水性単量体から形成される疎水性重合体セグメント

(I) が基材側に位置し、下記親水性単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体より形成される親水性重合体セグメント (II) が前記疎水性重合体セグメント (I) 上で有機過酸化結合基断片を介して疎水性重合体セグメント (I) に結合している重合体より構成されている防曇膜。

親水性単量体：カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び 4 級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する単量体。

【請求項 2】 前記疎水性重合体セグメント (I) が有

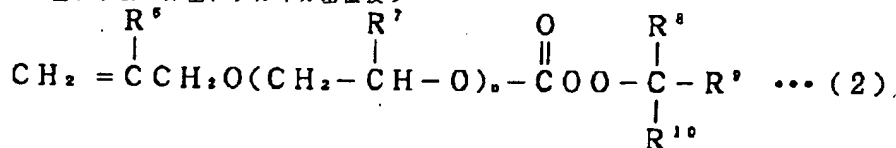


(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 R^3 、 R^4 は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^5 は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フ

エニル基を表し、 n は 1～5 を表す。)

一般式 (1)

【化 1】

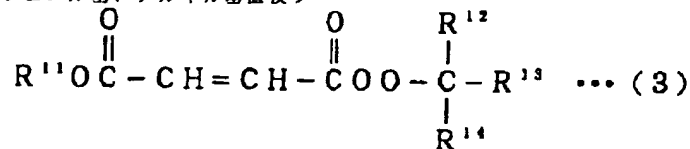


(式中、 R^6 は水素原子又はメチル基、 R^7 は水素原子又はメチル基、 R^8 、 R^9 は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{10} は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フ

エニル基を表し、 n は 0～4 を表す。)

一般式 (2)

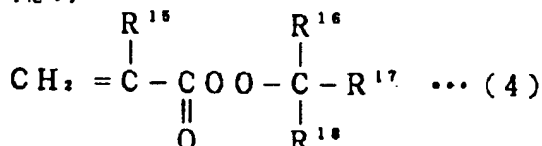
【化 2】



(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{14} は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

一般式 (3)

【化 3】

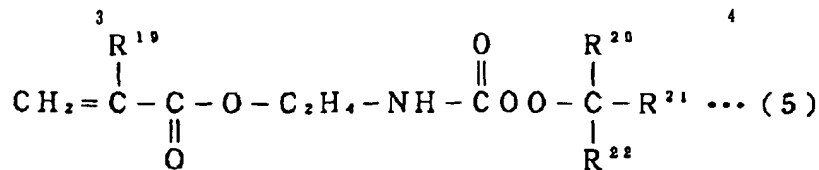


(式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基、 R^{16} 、 R^{17} は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{18} は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

一般式 (4)

【化 4】

【化 5】



(式中、 $\text{R}^{1'}$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1'}$ は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}^{1'}$ は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ガラスやプラスチック成形材料、フィルムの様な透明な材料よりなるレンズ、鏡などの基材表面の結露による曇りや水滴の付着を防止する防曇膜及びその製造方法に関するものである。更に詳細には、基材に対して効果的に防曇性能を付与でき、かつその性能を長期間にわたって持続できる防曇膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、透明な基材は、露点以下の湿度になると表面に結露を生じて透明度が低下する。このような透明基材の曇りを防止する方法として、従来から幾つかの提案がなされている。

【0003】例えば、界面活性剤、親水性ポリマーなどの親水性物質を基材表面に塗布する方法、界面活性剤を含有する塗膜を基材表面に形成する方法、親水性フィルムを基材にラミネートする方法(特開昭62-18253号公報)、親水性の硬化性樹脂を基材に塗布して硬化させる方法(特開昭63-251401号公報)などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、防曇性が付与された各種基材は、防曇膜に水が接触するような条件下で 사용되는場合が多いことから、界面活性剤や親水性ポリマーを基材表面に塗布する方法では防曇膜が水に溶解して基材表面から流れ落ち、防曇持続性に欠けるという問題があった。

【0005】また、親水性樹脂の硬化物や親水性フィルムを防曇膜として使用する方法では、吸湿により塗膜の硬度が低下して傷が付いたり、塗膜が剥離したりして耐久性に劣るという問題があった。しかも、防曇膜が吸湿により白化するという問題があった。

【0006】この発明は、上記のような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、長期間にわたって防曇性能を維持でき、透明性が良く、しかも実用的な塗膜強度を有し、かつ防曇性を付与しようとする基材との密着性が良好である防曇

膜及びその製造方法を提供することにある。その他の目的とするところは、使用可能な基材に制限を受けるおそれを防止できるとともに、容易に製造できる防曇膜及びその製造方法を提供することにある。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】上記のような目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究した結果、この発明を完成した。

【0008】すなわち、第1の発明の防曇膜は、基材上に形成される防曇膜であって、疎水性単量体から形成される疎水性重合体セグメント(I)が基材側に位置し、下記親水性単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体より形成される親水性重合体セグメント(II)が前記疎水性重合体セグメント(I)上で有機過酸化結合基断片を介して疎水性重合体セグメント(I)に結合している重合体より構成されている。

【0009】親水性単量体：カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び4級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体。

【0010】第2の発明の防曇膜は、第1の発明において、前記疎水性重合体セグメント(I)が有機過酸化結合基を有する単量体より形成され、親水性重合体セグメント(II)がアミド基を有する親水性単量体より形成されるものである。

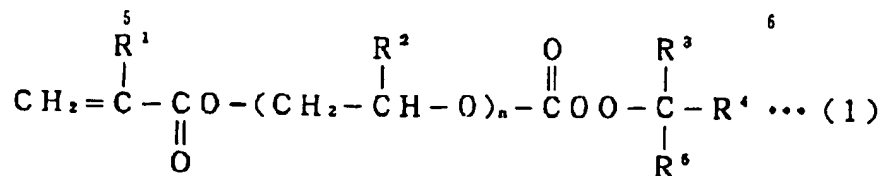
【0011】第3の発明の防曇膜の製造方法は、基材上に形成された有機過酸化結合基を有する疎水性重合体の層上に、前記親水性単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種を接触させて60～150℃に加熱する方法である。

【0012】第4の発明の防曇膜の製造方法は、第3の発明において、有機過酸化結合基を有する疎水性重合体が下記に示される一般式(1)～(5)の有機過酸化結合基を有する単量体の群から選ばれる少なくとも1種を有する単量体より形成される重合体セグメントであり、親水性単量体がアミド基を有する単量体を用いる方法である。

一般式(1)

【0013】

【化6】



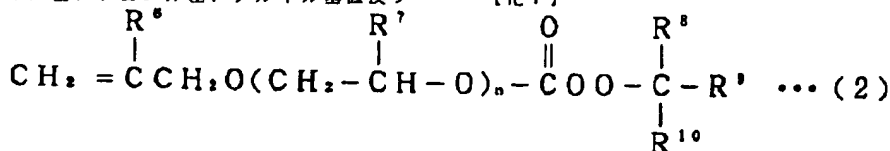
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 R^3 、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

エニル基を表し、 n は1～5を表す。)

一般式(2)

[0014]

[化7]



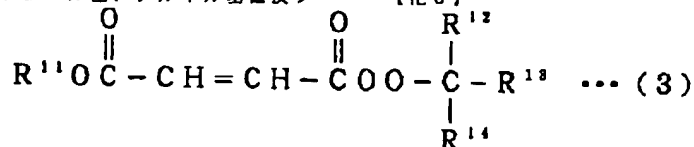
(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^7 は水素原子又はメチル基、 R^8 、 R^9 は炭素数1～4のアルキル基、 R^{10} は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

エニル基を表し、 n は0～4を表す。)

一般式(3)

[0015]

[化8]



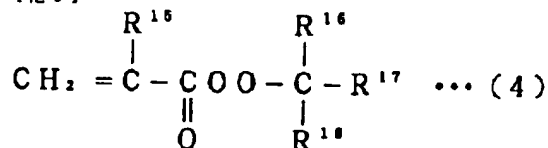
(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～4のアルキル基、 R^{14} は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～4のアルキル基、 R^{14} は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

一般式(4)

[0016]

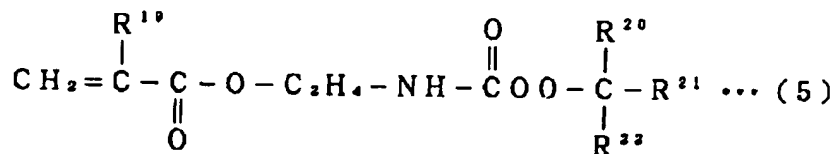
[化9]



一般式(5)

[0017]

30 [化10]



(式中、 R^{19} は水素原子又はメチル基、 R^{20} 、 R^{21} は炭素数1～4のアルキル基、 R^{22} は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基置換フェニル基を表す。)

[0018]

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。防曇膜は、その構造に特徴を有し、基材上に形成された疎水性重合体セグメント(I)と、その上に形成された親水性重合体セグメント(II)が有機過酸化結合基断片を介して化学的に結合されて構成さ

れている。さらに具体的には、防曇膜は疎水性重合体セグメント(I)と親水性重合体セグメント(II)からなるグラフト共重合体により構成され、親水性重合体セグメント(II)は基材上の疎水性重合体セグメント(I)(主鎖)に有機過酸化結合基断片を介して結合しているグラフト共重合体のグラフト重合鎖(側鎖)である。なお、疎水性重合体と親水性重合体は、それぞれ疎水性重合体セグメント(I)又は親水性重合体セグメント(II)として互いに結合しない単独重合体などを含有していてもよい。すなわち、グラフト率が低い場合であって

も所期の目的を達成できればよい。ちなみに、疎水性重合体はその膜厚が薄いほどグラフト率が高く、親水性重合体は単独重合体や未反応単量体を除去することによりグラフト率が高くなる。

【0019】疎水性重合体セグメント(1)とは、有機過酸化結合基を有する単量体を重合して得られる重合体において、この有機過酸化結合基が開裂した構造を有する重合体である。ここで、有機過酸化結合基を有する単量体とは、加熱によりラジカルを発生させる基、すなわち有機過酸化結合基と、重合性不飽和二重結合を1分子中にそれぞれ1個以上有するものをいう。

【0020】有機過酸化結合基を有する単量体について以下具体的に列挙する。前記一般式(1)で示される過酸化物結合を含有する単量体としては、具体的には、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 t -アミルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -アミルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 t -ヘキシルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ヘキシルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 p -メンチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 1 -シクロヘキシル- 1 -メチルエチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 p -メンチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート、 1 -シクロヘキシル- 1 -メチルエチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーボネート等が挙げられる。

【0021】前記一般式(2)で示される過酸化物結合を含有する単量体としては、具体的には、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アリルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アリルオキシエトキシエチルカーボネート、 t -アミルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート、 t -ヘキシルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アリルオキシエチルカーボネート、 p -メンチルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート、 1 -シクロヘキシル- 1 -メチルエチルペルオキシ(メタ)アリルカーボネート等が挙げられる。

【0022】前記一般式(3)で示される過酸化物結合を含有する単量体としては、具体的には、 t -ブチルペルオキシメチルフマレート、 t -ブチルペルオキシエチルフマレート、 t -ブチルペルオキシ- n -プロピルフマレート、 t -ブチルペルオキシイソプロピルフマレート、 t -ブチルペルオキシ- n -ブチルフマレート、 t -ブチルペルオキシ- t -ブチルフマレート、 t -ブチルペルオキシ- n -オクチルフマレート、 t -ブチルペ

ルオキシ- 2 -エチルヘキシルフマレート、 t -ブチルペルオキシフェニルフマレート、 t -ブチルペルオキシ- m -トリルルフマレート、 t -ブチルペルオキシシクロヘキシルフマレート、 t -アミルペルオキシ- n -プロピルフマレート、 t -アミルペルオキシイソプロピルフマレート、 t -アミルペルオキシ- n -ブチルフマレート、 t -アミルペルオキシフェニルフマレート、 t -ヘキシルペルオキシエチルフマレート、 t -ヘキシルペルオキシイソプロピルフマレート、 t -ヘキシルペルオキシ- t -ブチルフマレート、 t -ヘキシルペルオキシ- 2 -エチルヘキシルフマレート、 t -オクチルペルオキシメチルフマレート、 t -オクチルペルオキシイソプロピルフマレート、 t -オクチルペルオキシ- n -オクチルフマレート、 t -オクチルペルオキシシクロヘキシルフマレート、 p -メンチルペルオキシイソプロピルフマレート等が挙げられる。

【0023】前記一般式(4)で示される過酸化物結合を含有する単量体としては、具体的には、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アクリレート、 t -アミルペルオキシ(メタ)アクリレート、 t -ヘキシルペルオキシ(メタ)アクリレート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アクリレート、 p -メンチルペルオキシ(メタ)アクリレート、 1 -シクロヘキシル- 1 -メチルエチルペルオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】前記一般式(5)で示される過酸化物結合を含有する単量体としては、具体的には、 t -ブチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、 t -アミルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、 t -ヘキシルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、 t -オクチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、 p -メンチルペルオキシ(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、 1 -シクロヘキシル- 1 -メチルエチルペルオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】これらの過酸化物結合を含有する単量体の中で好ましい単量体は、 t -ブチルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ヘキシルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 t -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 t -ブチルペルオキシイソプロピルフマレート及び t -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーバメートである。これらの過酸化物結合を含有する単量体は、その熱分解温度が60℃以上で、また入手が容易で、経済的だからである。

【0026】疎水性重合体セグメント(1)には、有機

過酸化結合基を有する単量体の他に、有機過酸化結合基を有しない単量体の 1 種又は 2 種以上を併用して形成されたものであっても良い。そのような有機過酸化結合基を有しない単量体は特に限定されず、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、フマル酸エステル類、グリシジル(メタ)アクリレート、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピルジン、フッ素含有単量体、ケイ素含有単量体、リン含有単量体などが挙げられる。

【0027】この有機過酸化結合基を有しない単量体の配合量は、加熱による親水性単量体の重合効率を維持するため、95重量%以下であることが好ましい。前記有機過酸化結合基断片とは、前述した疎水性重合体セグメント(I)に結合している基がラジカル開裂して生じ、疎水性重合体セグメント(I)に結合している基をいう。

【0028】次に、前記親水性重合体セグメント(II)とは、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び4級アンモニウム塩基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する親水性単量体より選ばれた少なくとも1種の単量体から形成される重合体セグメントである。

【0029】この親水性単量体を具体的に示すと、下記の(1)~(15)の単量体が挙げられ、これらの単量体の中から適宜その1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

(1) (メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネートなどの不飽和カルボン酸類。

(2) マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物などの不飽和カルボン酸無水物類。

(3) ヒドロキシフェノキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシドの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ビニルフェノール、ヒドロキシフェニルマレイミドなどのフェノール基含有単量体類。

【0030】(4) スルホキシエチル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-1-ブチルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体類。

(5) モノ2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有単量体類。

(6) N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類。

【0031】(7) N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類。

(8) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアリル(メタ)アクリレート類。

(9) エチレンオキシドの付加モル数が2~98のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドの付加モル数が2~98のメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加モル数が2~98のフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加モル数が1~4のノニルフェノールモノエトキシレート(メタ)アクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリオキシエチレンのモノ(メタ)アクリレート類。

【0032】(10) (メタ)アクリル酸のナトリウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウム、スルホン酸ナトリウムエトキシ(メタ)アクリレート、アクリルアミド-1-ブチルスルホン酸のナトリウム塩などの酸基含有単量体のアルカリ金属塩類。

(11) (メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート類。

(12) アリルグリコール、エチレンオキシド付加モル数が3~32のポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテルなどの(メタ)アリル化合物類。

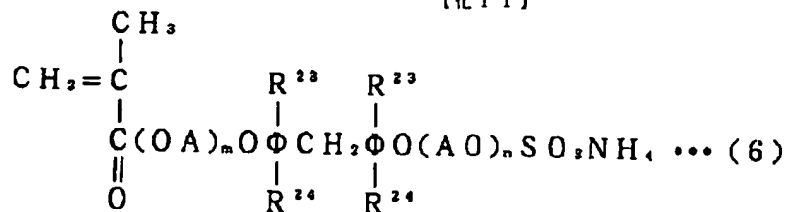
【0033】(13) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどの環状複素環含有化合物類。

(14) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル類。

(15) 下記に示す化学式(6)~(12)で例示される反応性乳化剤。

[0 0 3 4]

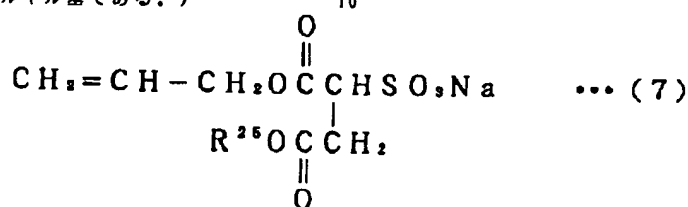
[化 1 1]



(但し、 Φ は芳香環、(OA)、(AO)はオキシアルキレン基、m、nはそれぞれ1~20の数、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~20のアルキル基である。)

[0 0 3 5]

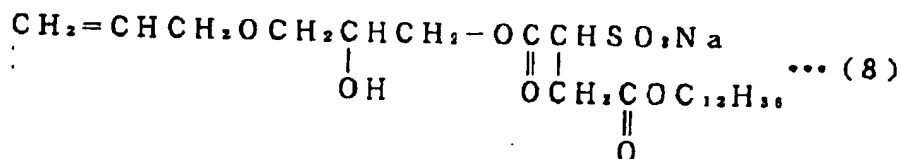
[化 1 2]



(但し、 R^{25} は炭素数1~20のアルキル基である。)

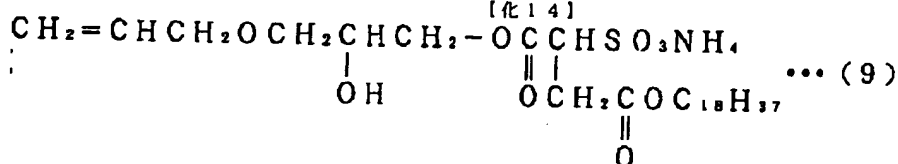
[化 1 3]

[0 0 3 6]



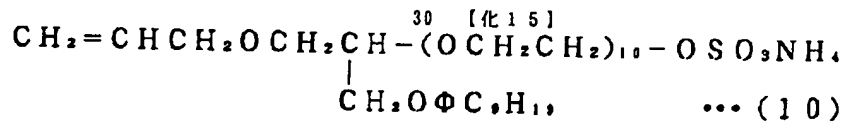
[0 0 3 7]

[化 1 4]



[0 0 3 8]

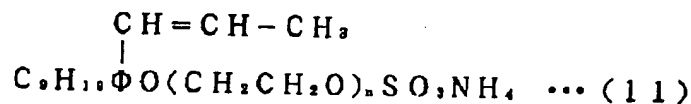
[化 1 5]



(但し、 Φ は芳香環である。)

[化 1 6]

[0 0 3 9]

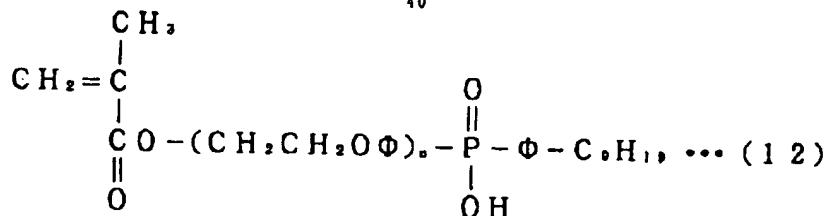


(但し、 Φ は芳香環である。)

[化 1 7]

[0 0 4 0]

40



(但し、 Φ は芳香環である。)

-180、180-A、日本乳化剤(株)製の商品名Antiox-MS-2N、Antiox-MS-60、RA-4211、三洋化成(株)製の商品名エレミノールJ

[0 0 4 1] この親水性単量体としては、具体的には、日本油脂(株)製の商品名ラビゾールAIS-112およびAIS-212、花王(株)製の商品名ラテムルS

50

S-2、RS-30、第一工業製薬(株)製の商品名ア

クアロンHS-20、HS-10、HS-5、ニューフロンテアA-229E、旭電化工業(株)製の商品名SE-10Nなどが挙げられる。

【0042】これらの中では、防曇膜の性能及びその持続性が特に良好である点でアミド基を有する単量体が好ましく、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルモルホリン、(メタ)アクリルアミド-ヒープチルスルホン酸およびその塩などが挙げられる。

【0043】親水性重合体セグメント(II)を形成する単量体として、親水性単量体の他に、親水性を有しない単量体を配合することができる。そのような単量体としては、ラジカル重合可能なものであれば特に限定されないが、具体的には(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸のアルキル又はグリシジルエステル類、スチレン、飽和カルボン酸のビニルエステル類、フッ素含有単量体、ケイ素含有単量体などが挙げられる。その配合量は親水性重合体としての性質を失わない範囲であることが必要であり、50重量%以下が好ましい。

【0044】次に、防曇膜の製造方法について説明する。防曇膜の製造方法は、基材上に形成された有機過酸化結合基を有する疎水性重合体からなる層上に、親水性単量体を接触させて60~150℃に加熱することにより、基材表面に熱グラフト重合を起こさせて防曇膜を得る方法である。

【0045】疎水性重合体に結合した有機過酸化結合基は加熱によりラジカルを発生し、ここで生じた有機過酸化結合基断片のラジカルから親水性単量体がグラフト重合することにより親水性重合体セグメント(II)の層が形成される。この際加熱温度が60℃未満ではラジカルの発生が少なくなりグラフト重合がうまく進まず、また150℃を超えると親水性単量体が揮発してグラフト重合反応が不安定となり好ましくない。このようにして得られる防曇膜は、疎水性重合体セグメント(I)の層上に有機過酸化結合基断片を介して結合した親水性単量体のグラフト重合鎖からなる親水性重合体セグメント(II)の層が形成された2層構造をもつことになる。

【0046】図1は、このような防曇膜の製造方法を概念的に示したものである。図1において、実線Aは有機過酸化結合基を有する重合体の主鎖、-O-O-は過酸化結合基、-O・は有機過酸化結合基が断裂した有機過酸化結合基断片ラジカル、-O-は有機過酸化結合基断片、点線Bは親水性単量体が重合した親水性重合体のグラフト重合鎖を表す。

【0047】次に、防曇膜の具体的な製造方法及びそれに使用される各成分について説明する。まず、有機過酸化結合基を有する疎水性重合体からなる層について説明する。この重合体からなる層は、下記の各方法で得ることができる。

(i) 有機過酸化結合基を有する単量体の単独重合体若しくは共重合体の単独又は双方を含有する組成物を基材に塗布して層を形成する方法。

(ii) 有機過酸化結合基を有する単量体を含有する組成物を基材上に塗布後、熱により重合することによって形成する方法。

(iii) 有機過酸化結合基を有さず、かつ官能基を有する重合体の表面に、化学反応によって有機過酸化結合基を導入して形成する方法。

【0048】このなかでは、(i)の方法が簡便であるため好ましい。塗布する際には、必要に応じて組成物を溶剤で希釈して用いてもよい。有機過酸化結合基を有する単量体は、前述したものである。

【0049】この有機過酸化結合基を有する重合体は、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合することによって得られる。この場合の重合体は、有機過酸化結合基を有する単量体の1種又は2種以上を単独で重合して、又は前述した有機過酸化結合基を持たない他の単量体の1種又は2種以上と共重合して得られる。

【0050】有機過酸化結合基を有する重合体中の有機過酸化結合基を有する単量体成分の量は5~100重量%が好ましく、5重量%未満では加熱による親水性単量体の重合の効率が悪くなる。

【0051】有機過酸化結合基を有する重合体からなる層中には、有機過酸化結合基を有する重合体の他に、未反応の有機過酸化結合基を有する単量体、及び通常の塗膜を形成する際に用いられる添加剤を含有していてもよい。そのような添加剤としては、例えば、他の単官能又は多官能単量体及びそれらの重合体、加熱重合開始剤、硬化剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、界面活性剤や、コロイダルシリカなどの無機フィラー等が挙げられる。また、基材との密着性を向上させるために、通常用いられるシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等を添加してもよい。

【0052】次に、親水性単量体より形成される親水性重合体セグメント(II)の層について説明する。この重合体セグメント(II)の層を形成するための親水性単量体は、親水性単量体単独又は他の溶剤や添加剤を含有するものである。この親水性単量体を含有する組成物中の親水性単量体の濃度は、100%でも使用できるが、親水性単量体が溶解し、かつ有機過酸化結合基を有する重合体の層が溶解しないような溶媒で希釈して用いてもよい。溶媒としては特に限定されないが、水、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の極性溶媒が好ましい。また、親水性単量体中には、他の単官能及び多官能単量体や、界面活性剤、増粘剤等の添加剤を含有していても良い。

【0053】親水性単量体を有機過酸化結合基を有する重合体セグメント(I)に接触させる際に、有機過酸化結合基を有する重合体セグメント(I)の層が、親水性

単量体に溶解してしまうと、弊害が生じるおそれがある。すなわち、得られる防曇膜の外観が白化等により悪くなったり、表面層が親水性重合体の均一な層にならないため、防曇性能が悪くなったりするおそれがある。このため、親水性単量体としては、有機過酸化結合基を有する重合体を溶解しないものが好ましい。

【0054】親水性単量体を有機過酸化結合基を有する重合体セグメント(1)に接触させる方法としては、有機過酸化結合基を有する重合体セグメント(1)からなる層の上に親水性単量体を塗布してもよく、また有機過酸化結合基を有する重合体セグメント(1)の層を表面に有する基材を親水性単量体中に浸漬してもよい。さらに、酸素による障害を防ぐために、親水性単量体の上を、熱を透過する材質、例えばガラス、石英、透明プラスチック製の板、フィルム等で覆ってもよい。

【0055】この親水性単量体は、前述のように、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び4級アンモニウム塩基のいずれかの官能基を少なくとも1種有する単量体である。

【0056】具体的には、前述した親水性単量体が挙げられ、これらの単量体の中から適宜その1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。これらの中では、防曇膜の性能及びその持続性が特に良好である点でアミド基を有する単量体が好ましく、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルモルホリン、(メタ)アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

【0057】防曇膜の製造方法において、加熱後に未反応の親水性単量体や親水性単量体の単独重合体がある場合は、必要に応じて水などによって洗浄することが好ましい。

【0058】基材としては、ガラスやプラスチック成形材料、フィルムの様な透明な材料が用いられる。そして、表面に防曇膜が形成された基材は、レンズ、鏡、プリズムなどの光学部品あるいは車輪、船舶、家屋などの窓ガラス、スキーゴーグル、水中メガネ、ヘルメットシールド、計器カバー、農園芸用フィルムなどの用途に好適に用いられる。

【0059】以上のように、この実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

(1) 防曇膜の表面には親水性重合体セグメント(1)が配向されていることから、基材表面の防曇膜は優れた防曇性を発揮できる。

(2) 親水性重合体セグメント(11)は有機過酸化結合基断片を介して疎水性重合体セグメント(1)に結合されているとともに、その疎水性重合体セグメント

(1)は基材に密着していることから、防曇性能を長期

間にわたって維持できる。

(3) 親水性重合体セグメント(11)により形成される膜は均一性が良いため、薄い膜で性能を発現でき、透明性に優れている。

(4) しかも、防曇膜は膨潤しにくく、傷付いたり、剥離したりするおそれがなく、実用的な塗膜強度を有する。

(5) 基材側には疎水性重合体セグメント(1)が配向しており、疎水性重合体セグメント(1)と基材との結合力がよいため、防曇性を付与しようとする基材との密着性が良好である。

(6) 重合を開始させる機構は、有機過酸化結合型開始剤が基材から水素を引き抜いて重合を開始させるという機構ではないことから、使用可能な基材に制限を受けられるおそれを抑制できる。

(7) 基材表面に疎水性重合体セグメント(1)の層を形成し、その上に親水性単量体を塗布した後、加熱することにより、基材表面に形成される防曇膜を容易に製造できる。

【0060】

【実施例】次に、実施例、比較例及び参考例により、この発明をさらに具体的に説明するが、この発明はこれらにより限定されるものではない。なお、本文及び表中の%は重量%を表す。また、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)によりテトラヒドロフランを展開溶剤として使用して測定した値である。

【0061】本文及び表中の略号は以下の通りである。

PO1: ϵ -ブチルベルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート

PO2: ϵ -ヘキシルベルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート

PO3: ϵ -ブチルベルオキシアリルカーボネート

PO4: ϵ -ブチルベルオキシイソプロピルフマレート

PO5: ϵ -ブチルベルオキシメタクリレート

PO6: ϵ -ブチルベルオキシメタクリロイルオキシエチルカーバネート

MMA: メチルメタクリレート

BMA: ブチルメタクリレート

LMA: ラウリルメタクリレート

【0062】ST: スチレン

DBF: ジブチルフマレート

GMA: グリシジルメタクリレート

NMAAm: N-メチロールアクリルアミド

MAA: メタクリル酸

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

KBM503: 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート(信越化学工業社製「KBM-503」)

PPZ: ホスファゼン系6官能メタクリレート(出光石油化学社製「出光PPZ」)

3002A: 2官能エポキシアクリレート(共栄社化学

社製「エポライト 3 0 0 2 A」)

【0063】DMAEMA: N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMAAm: N, N-ジメチルアクリルアミド

AAm: アクリルアミド

ACMO: アクリロイルモルホリン

PE350: ポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂社製「プレナーPE-350」)

ATBS: アクリルアミド- γ -ブチルスルホン酸 (東亜合成社製「ATBS」)

QA: メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (日本油脂社製「プレナーQA」)

【0064】MS2N: スルホエチルメタクリレートNa塩 (日本乳化剤社製「AntioxMS-2N」)

DQ100: メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (共栄社化学製「ライトエステルDQ-100」)

PME400: ポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂社製「プレナーPME400」)

MEK: メチルエチルケトン

PGM: プロピレングリコールモノメチルエーテル

THF: テトラヒドロフラン

PVA: ケン化ポリ酢酸ビニル (日本合成化学工業社製「ゴーセノールKH-17」)

OP80: ノニオン系界面活性剤 (日本油脂社製「ノニオンOP-80」)

【0065】TTA: トリエチレンテトラミン (味の素社製「アミキュア」)

ACS: コロイダルシリカ (日産化学社製「スノーテックスO」) をトリメトキシシリルプロピルメタクリレート (信越化学工業社製「KBM-503」) で処理したアクリル変性コロイダルシリカの20%MEK溶液
LPO: ラウロイルペルオキシド (日本油脂製「パーロイルL」)

【0066】参考例1 (有機過酸化結合基含有重合体の製造)

10 攪拌機、温度計、パージガス導入口、水冷コンデンサーを備えた1リットルの反応容器に、MEK 50gを仕込み、空素ガス通気下、80℃に加熱した。その後、攪拌しながら、メチルメタクリレート 90g、PO1 10g、MEK 50g、及びLPO 5gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま4時間攪拌を続け、重合を完結した。得られた溶液を石油エーテル中に注入してポリマーを析出させた後、乾燥して有機過酸化結合基含有重合体a (表中、重合体aと記載) を得た。その重量平均分子量 (表中、Mwと記載) は21000であった。また、ヨードメトリーから、仕込み量と同量の過酸化結合基が重合体中に導入されていることを確認した。

【0067】参考例2~12

単量体を表1及び2の種類及び量に変わる以外は参考例1と同様に重合を行い、有機過酸化結合基含有重合体b~1 (表中、重合体b~1と記載) を得た。

【0068】

【表1】

表 1

参考例	1	2	3	4	5	6
重合体	a	b	c	d	e	f
仕 込 量	PO1	10	30	50	100	-
	PO2	-	-	-	30	-
	PO3	-	-	-	-	30
	PO4	-	-	-	-	-
	PO5	-	-	-	-	-
	MMA	80	40	40	-	-
	BMA	-	20	10	-	-
	LMA	-	10	-	-	-
	ST	-	-	-	-	-
	DBF	-	-	-	70	70
	HEMA	-	-	-	-	-
	MAA	-	-	-	-	-
	DMAEMA	-	-	-	-	-
	GMA	-	-	-	-	-
	KBM503	-	-	-	-	-
$M_w(\times 10^{-3})$	21	28	34	52	20	28

[0 0 6 9]

[表 2]

表 2

参考例	7	8	9	10	11	12
重合体	g	h	i	j	k	l
仕 込 量	PO1	-	10	30	30	30
	PO2	-	-	-	-	-
	PO3	-	-	-	-	-
	PO4	50	-	-	-	-
	PO5	-	50	-	-	-
	MMA	20	40	50	20	50
	BMA	-	-	-	20	-
	LMA	30	-	-	-	-
	ST	-	-	-	10	-
	DBF	-	-	-	-	-
	HEMA	-	-	10	-	-
	MAA	-	-	10	-	-
	DMAEMA	-	-	-	20	-
	GMA	-	-	-	20	-
	KBM503	-	-	-	-	20
$M_w(\times 10^{-3})$	18	22	25	27	31	22

[0 0 7 0] 実施例 1 (徐膜の製造)

50 塩布液 (イ) として参考例 1 で得た重合体 a の 20 % M

E K 溶液を用い、10 cm×10 cm、厚さ 2 mm のポリカーボネート板に、乾燥膜厚が 5 μm になるようにパーコーターを用いて塗布し、50℃で10分間乾燥した。得られた塗膜上に単量体溶液（ロ）として 20% A T B S 水溶液を塗布した後、熱風循環式恒温槽に入れ、130℃に加熱し60分間保った。加温終了後、水洗、乾燥することにより、無色透明な防曇膜を得た。

【0071】次に、得られた防曇膜について下記に示す評価方法により物性を評価した。

(1) グラフト膜厚

グラフト重合前後の厚さをデジタル膜厚計（Sheen Instruments 社製）で測定し、増加量をグラフト膜厚（μm）として表した。

(2) 塗膜硬度

J I S K - 5 4 0 0 に準じた鉛筆引っかき試験を行い、塗膜硬度を鉛筆の硬さで表した。

【0072】(3) 密着性

J I S K - 5 4 0 0 の葎盤目テープ法に準じて、塗膜をカッターナイフで縦横方向に切断して基材に連するような100個のクロスカット（切断片）を作り、セロハン粘着テープ【ニチバン（株）製】を貼り付け、接着面と垂直方向に剥離し、剥がれずに残ったクロスカットの数を次のような記号で表した。

【0073】○：100/100、△：80/100以上、×：80/100未満

(4) 防曇性

(a) 呼気試験

20℃、相対湿度50%の恒温室内で塗膜に息を吹きかけ、曇りの状態を目視によって次の基準にて判定した。

【0074】○：全く曇らない、△：やや曇りが見られる、×：全面が曇る

(b) 蒸気試験

60℃の恒温水槽上の水面から1 cmの位置に試験板を固定し、10分後の曇りの状態を目視によって次の基準

にて判定した。

【0075】●：水滴が全くない、○：直径5 mm以下の水滴がない、△：直径5 mm以下の水滴が部分的にある、×：全面に5 mm以下の水滴がある

(5) 持続性

試験板を水中に1カ月間浸漬した後、乾燥し、上記の呼気試験、蒸気試験及び下記の塗膜外観試験を行った。

【0076】塗膜外観試験（ヘイズ値）

直読式ヘイズメータ（東洋精機製作所製）にてヘイズ値を測定した。なお、この値は一般的には1.0以下が良く、1.0を越えると外観不良と判定される。その結果を表4に示した。

【0077】実施例 2 ～ 10

表3に記載のように、塗布液（イ）として参考例1～10で得た重合体a～j及び各種単量体、添加剤、溶剤からなる溶液を用い、被塗基材として実施例3、6、8、10ではガラス板に、実施例7ではアクリル板に、実施例2、4、5、9ではポリカーボネート板上に各々塗布し、乾燥膜厚が5 μmになるようにパーコーターを用いて塗布し、50℃で10分間乾燥した。得られた塗膜上に単量体溶液（ロ）として20% A T B S 水溶液を塗布した後、熱風循環式恒温槽に入れ、実施例2～6及び8～10では130℃に、また実施例7では80℃に加熱し、それぞれ60分間保った。加温終了後、水洗、乾燥することにより、無色透明な防曇膜を得、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表5に示した。

【0078】実施例 11 ～ 20

単量体溶液（ロ）として表4に記載したものをを用いる以外は、実施例1に記載した方法で防曇膜を作り、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表6に示した。

【0079】

【表3】

表 3

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
塗 布 液 イ の 組 成	a	40	-	-	10	-	-	-	15	-	-
	b	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-
	c	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	d	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-
	e	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
	f	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
	h	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	i	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
	j	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	3002A	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	PPZ	-	20	-	-	10	10	-	-	-	-
	TTA	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	ACS	-	-	50	-	-	50	-	10	-	10
	OP80	-	-	-	2	-	-	10	-	5	-
	NEK	60	40	20	-	40	20	-	40	30	50
	PCN	-	-	-	43	-	-	40	-	25	-

{ 0 0 8 0 }

【 表 4 】

表 4

実施例		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0
単 量 体 溶 液 の 組 成	ATBS	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AAm	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	ACNO	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
	DMAEMA	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
	PE350	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	QA	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	MS2N	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
	DQ100	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
	MAA	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	DMAAm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	PNE400	5	-	-	-	-	-	20	-	-	-
	PVA	5	5	4	-	-	-	-	-	5	-
	OP80	1	-	1	-	-	5	-	-	2	-
	水	49	75	75	25	50	75	30	80	73	-
	メタノール	-	-	-	25	30	-	-	-	-	-

{ 0 0 8 1 }

【 表 5 】

表 5

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
膜厚 (μm)	5	3	2	4	3	2	3	0.5	1	2
硬度	2H	2H	3H	2H	4H	2H	4H	3H	3H	4H
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防曇性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
持続性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
性	Δ値	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.6	0.5	0.5

【 0 0 8 2 】

【 表 6 】

表 8

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
膜厚 (μm)	10	5	3	2	5	2	4	2	5	3
硬度	2H	2H	3H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防曇性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	◎
耐水性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	△	◎
性	Δ値	0.3	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.2	0.8	0.6

【 0 0 8 3 】 実施例 2 1

重合体 k 20 g、TTA 5 g、PGM 30 g の混合物を、ポリカーボネート板に乾燥膜厚が 5 μm になるように塗布し、120℃で1時間加熱した。次いで、20% ATBS 水溶液を塗布後、実施例 1 と同様に加熱、水洗、乾燥し、実施例 1 と同様に物性を評価した。その評価結果を表 7 に示した。

【 0 0 8 4 】 実施例 2 2

重合体 l 20 g、MEK 20 g の混合物を、ガラス板に乾燥膜厚が 2 μm になるように塗布し、80℃で30分加熱した。次いで、20% AAm 水溶液を塗布後、実施例 1 と同様に加熱、水洗、乾燥し、実施例 1 と同様に物性を評価した。評価結果を表 7 に示した。

【 0 0 8 5 】 実施例 2 3

重合体 a 20 g、MEK 20 g の混合物を、PETフ

イルム（帝人社製「テトロン HP 7」、膜厚 100 μm ）に乾燥膜厚が 2 μm になるように塗布し、80℃で30分加熱した。次いで、20% ACMO 水溶液を塗布後、実施例 1 と同様に加熱、水洗、乾燥し、実施例 1 と同様に物性を評価した。その評価結果を表 7 に示した。

【 0 0 8 6 】 実施例 2 4

PO6 10 g、PPZ 10 g、3002A 5 g、MEK 25 g の混合物を、アクリル板に乾燥膜厚が 5 μm になるように塗布し、60℃で10分乾燥した。次いで、20% ATBS 水溶液を塗布後、熱風循環式恒温槽に入れ、80℃に加熱し60分間保ったあと、水洗、乾燥し、実施例 1 と同様に物性を評価した。その評価結果を表 7 に示した。

【 0 0 8 7 】 実施例 2 5

重合体 b 20 g、MEK 20 g の混合物を、アクリル

27

板に乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布し、60℃で10分乾燥した。これを20%ATBS水溶液の中に入れ、80℃に加温し、60分間保った。その後、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表7に示した。

【0088】実施例26

重合体a 20g、MEK 20gの混合物を、アクリル

表7

実施例		21	22	23	24	25	26
ガラス膜厚(μ m)		3	4	3	3	3	6
硬度		4H	3H	2H	4H	2H	2H
密着性		○	○	○	○	○	○
防曇性	呼気	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	○	◎	◎	◎	◎
耐水性	呼気	○	○	○	○	○	○
	蒸気	○	○	◎	◎	◎	◎
性		0.7	0.5	0.4	0.5	0.3	0.6

【0090】比較例1

アクリル板に界面活性剤OP80を塗布し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表8に示した。

【0091】比較例2

MMA/DMAAm(重量比80/20)共重合体 20g、PME400 5g、NMAAm 5g、ベンゾイルペルオキシド 1g、MEK 30gの混合物をアクリル板に乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布、熱風循環式恒温槽に入れ80℃に加温し、60分間保った。これを、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

【0092】比較例3

MMA/HEMA(重量比65/35)共重合体 300g、HEMA 100g、ジエチレングリコールジメタクリレート 10g、界面活性剤(花王社製「エマルゲン106」) 5g、メチルセルソルブ 300gの混合物をアクリル板に塗布し、乾燥後、電子線を照射した。これを、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

【0093】比較例4

アセチルセルロースフィルムを水酸化ナトリウムでケン化した後、アクリル板に貼った。これについて、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

【0094】

【表8】

28

板に乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布し、60℃で10分乾燥した。次いで、20%AAm水溶液を塗布し、その上にガラス板を直接置いた後、実施例1と同様に加温、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。評価結果を表7に示した。

【0089】

【表7】

表8

比較例		1	2	3	4
硬度		2H	H	2H	H
密着性		×	△	○	○
防曇性	呼気	◎	○	○	△
	蒸気	○	△	◎	△
耐水性	呼気	×	×	△	△
	蒸気	×	×	×	△
性		0.5	5	1.2	1.0

【0095】表5～8に示したように、各実施例及び比較例の結果から次のことがわかる。すなわち、比較例1の界面活性剤を塗布したもの及び比較例3の界面活性剤を含有する硬化物は、初期の性能は良いが、耐水性がなく、容易に性能が低下してしまう。比較例2の親水性成分を含有する共重合体を塗布、硬化したものは初期性能が不十分であり、さらに長期間にわたって水に接触すると白化してしまう。比較例4のセルロースフィルムは耐

水性はあるが、防曇性能が不十分である。

【0096】これに対して、実施例1～26の防曇膜は、初期の防曇性能に優れ、かつその性能は水中に浸漬した後も持続しており、公知の防曇膜に比べて防曇性能、持続性共に優れていることは明らかである。

【0097】実施例27

塗布液（イ）として重合体aの20%MEK溶液、単量体溶液（ロ）として20%AAm水溶液を用いる以外は、実施例1に記載した方法で防曇膜を得た。得られた防曇膜の表面から約10 μ mを削り取った重合体0.1gをTHFに溶解後、水とTHFを用いて、「高分子溶液」（高分子学会高分子実験学編集委員会編、共立出版）に記載された分別沈澱法により分離したところ、水/THF=2～5（重量比）で沈澱した成分0.06gが得られた。

【0098】核磁気共鳴スペクトル分析（NMR）及び赤外線吸収スペクトル分析（IR）により、重合体aのMMA成分とATBS成分とが確認され、グラフト重合体であることを確認した。このグラフト重合体は、ヨードメトリーの測定より重合体a単独の場合に存在する過酸化結合が消失していた。これらのことから、得られたグラフト重合体は過酸化結合基が開裂したラジカルを介して結合したグラフト重合体であることがわかった。

【0099】実施例28

実施例1で得た防曇膜をXPS〔X線光電子分光分析装置ESCA-850型（島津製作所製）〕で分析した。Nの吸収が7.5%（理論値7.7%）、Sの吸収が7.3%（理論値7.7%）であった。このことから、防曇膜の表面はATBSのグラフト鎖であることがわかった。

【0100】前記実施例27及び実施例28の結果より、各実施例の防曇膜は光開始基断片を介して結合した親水性グラフト鎖が表面を覆っていることがわかる。このため、防曇膜は防曇性能が優れ、かつ水に長期間接触しても親水性が低下することなく、性能を持続することができた。

【0101】なお、前記実施例の形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

（1） 前記重合体は、疎水性重合体セグメント（I）を主鎖とし、親水性重合体セグメント（II）を側鎖とするグラフト重合体である請求項1又は2に記載の防曇膜。

【0102】このように構成した場合、基材に対する防曇膜の密着性、防曇膜の防曇性能、その持続性、透明性、被膜強度などの性能を確実に発揮させることができる。

（2） 前記疎水性重合体セグメント（I）は、有機過酸化結合基を有する単量体と有機過酸化結合基を有しない単量体とから形成されたものである請求項2に記載の

防曇膜。

【0103】このように構成した場合、基材に対する防曇膜の密着性や防曇膜のその他の性能を調整して、各性能をバランス良く発揮させることができる。

（3） 有機過酸化結合基を有する重合体を基材表面に塗布し、次いでその表面に親水性単量体を塗布するか、又は親水性単量体中に基材を浸漬した後、加熱する請求項3又は4に記載の防曇膜の製造方法。このように構成すれば、簡易な操作により防曇膜を容易に製造することができる。

【0104】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような優れた効果を奏する。第1の発明の防曇膜は、基材側の疎水性重合体セグメント（I）上に、その疎水性重合体に化学的に結合した親水性重合体セグメント（II）の層が形成された構造よりなる膜である。この膜の表面側は親水性重合体セグメント（II）で構成されており、かつこれが基材側の疎水性重合体セグメント（I）に化学的に結合している。従って、表面の親水性膜により、水滴の付着による基材表面の曇りを防止することができ、かつ多量の水が基材表面に付着しても親水性膜が脱落するおそれがなく、長期間にわたって防曇性能を維持することができる。

【0105】更に、防曇膜の表面は親水性重合体セグメント（II）の均一性の良い膜であるため、薄い膜で十分に性能を発現させることができ、防曇膜の吸水量を少なくすることができる。従って、吸水による性能の低下が抑制され、防曇膜の膨潤によってその硬度が低下して防曇膜が傷ついたり、剥離したりするおそれがない。しかも、透明性が良く、実用的な塗膜強度を有しているとともに、基材との密着性も良好である。

【0106】加えて、重合開始機構は開始剤が基材から水素を引き抜いて重合を開始させるという機構ではないため、適用できる基材に制限を受けるおそれを抑制することができる。このように、防曇膜は、ガラスやプラスチックのような透明材料よりなる光学部品や成形品の表面に好適に適用でき、産業上有用である。第2の発明の防曇膜によれば、防曇性、その持続性、透明性、被膜強度などの防曇膜の性能に優れるとともに、第1の発明の効果をより高めることができる。第3の発明の防曇膜の製造方法によれば、第1の発明の優れた性能を有する防曇膜を容易に製造することができる。第4の発明の防曇膜の製造方法によれば、より性能の優れた防曇膜を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

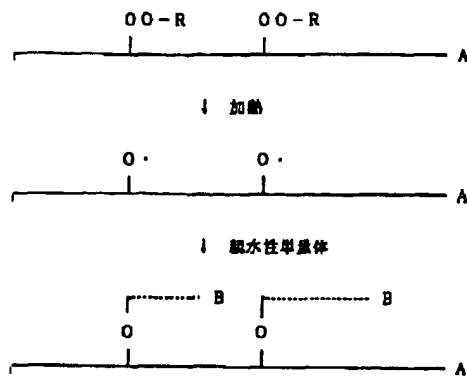
【図1】 基材上に形成される防曇膜の製造法を概念的に示した説明図。

【符号の説明】

A 疎水性重合体セグメント（I）

B 親水性重合体セグメント（II）

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

216:14)

(C08F291/00

220:26)

(72) 発明者 須山 修治

愛知県知多郡武豊町字楠4丁目132番地